

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—100145

⑮ Int. Cl.<sup>3</sup>

C 03 B 37/00

20/00

// G 02 B 5/14

識別記号

庁内整理番号

7730—4G

7344—4G

7529—2H

⑯ 公開 昭和56年(1981)8月11日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 3 頁)

## ⑭ 石英ガラスの製造方法

⑰ 特 願 昭55—88

⑱ 出 願 昭55(1980)1月7日

⑲ 発 明 者 河内正夫

茨城県那珂郡東海村大字白方字

白根162番地日本電信電話公社

茨城電気通信研究所内

⑳ 発 明 者 安光保

㉑ 発 明 者 枝広隆夫

茨城県那珂郡東海村大字白方字

白根162番地日本電信電話公社

茨城電気通信研究所内

㉒ 出 願 人 日本電信電話公社

㉓ 代 理 人 弁理士 雨宮正季

## 明 細 書

## 発明の名称

石英ガラスの製造方法

## 特許請求の範囲

加水分解し得る珪素化合物の液相での加水分解反応によりケイ酸ゲルを形成し、次いで、該ケイ酸ゲルを冷却し凍結した後、真空乾燥し、しかる後、ヘロゲン系脱水剤を含む雰囲気中で加熱し透明ガラス化することと特徴とする石英ガラスの製造方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は石英ガラスの製造方法に関するものであり、詳しくは、金属アルコレート<sup>1</sup>の加水分解で得たゲルを加熱して石英ガラスを製造する方法に係る。

液相における金属アルコレート（たとえば  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ）の加水分解によつて得たゲルを加熱し酸化珪物ガラス、特に石英ガラスを合成する方法（以下、ゲル法と呼ぶ）は従来の溶融法に比べ、原料精製や均質

化等が容易であるなどの利点があるが、一方、ゲルを加熱してガラス化する際、ゲルにヒビ割れが発生しやすく、製造が容易でない。さらに、透明ガラス化条件に最適な関係を有するゲルの細孔径が約  $10 \text{ \AA}$  程度と小さいため、ゲル中の余剰水分やアルコール分の離脱が困難であるのに加えて、大型のゲル体の透明ガラス化が難しいと言う欠点があつた。

したがつて、このゲル法においては、OH基を含まない  $1 \mu\text{m}$  以上の大きなガラス体を得るのは極めて困難であつた。

本発明はかかる欠点を除去することを目的とするものであり、詳しくは、加熱してゲルをガラス化する際、ヒビ割れが生じることなく、細孔径の大寸法のゲルより、脱水処理が容易で、かつ大寸法の石英ガラスを簡単に製造する方法を提供せんとするものである。

したがつて、本発明による石英ガラス管の製造方法は、加水分解し得るケイ素化合物の液相での加水分解反応により、ケイ酸ゲルを形成し、該ケイ酸ゲルを冷却凍結した後、真空乾燥し、しかる

液、ハロゲン系脱水剤を含む雰囲気中で加熱し透明ガラス化することを特徴とするものである。

本発明による石英ガラスの製造方法によれば、ケイ酸ゲルを加熱脱水するに先立つて、冷却凍結させ、真空乾燥し、細孔径の大きなケイ酸ゲルとし、しかる後、透明ガラス化するので、ヒビ割れを生じるおそれがなく、しかも脱水処理が容易な、大寸法の石英ガラスを製造することが可能となる。

本発明を更に詳しく説明すると、本発明による石英ガラスの製造方法に用いられるケイ素化合物は加水分解してケイ酸ゲルとなるものであり、具体的にはアルコレート ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ; ただし R はアルキル基を示す)、たとえば  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  など、ハロゲン化物、たとえば  $\text{SiCl}_4$  などをあげることができる。

このケイ素化合物と共に、Si 以外の金属のアルコレートを混合すれば、ドーパントを含む石英ガラスを製造することも可能である。

次いでケイ素化合物を液相で加水分解して形成されたケイ酸ゲルを冷却凍結し、真空乾燥する。

-3-

分解用容器、2 はケイ酸ゲル、2' は多孔質ゲル、3 は冷却、乾燥用容器、4a、4b、4c は弁、5 は真空ポンプ、6 は電気炉、7 は脱水剤液溜めである。また第 1 図中、第 1 a 図はケイ酸ゲル育成工程、第 1 b 図は凍結乾燥工程、第 1 c 図は透明ガラス化工程を示す。

$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  と蒸留水を 1 : 10 (モル比) の割合で混合した混合物 700 cc を、内容積約 1000 cc の 2 分割可能な円筒形の加水分解用容器 1 中に流し込み、室温で約 3 時間放置し、ゼリー状に半固化したケイ酸ゲル 2 を得た (第 1 a 図)。この際、加水分解用容器 1 の形状を変化させることにより、種々の形状 (たとえば筒状体など) の石英ガラスを得ることができる。

次いで、ケイ酸ゲル 2 を密閉可能な冷却、乾燥用容器 3 に移し、弁 4 a、4 b を開、弁 4 c を閉として 4 a からマイナス 150℃ 程度に冷却した  $\text{N}_2$  ガスを 30 l/分の流速で、この冷却、乾燥用容器 3 の内部に送り込み、ケイ酸ゲル 2 を急速に冷却し凍結させた。その後、 $\text{N}_2$  ガスの注入を止め、

-5-

冷却凍結するため、ケイ酸ゲルはもとの形状を保持したまま多孔質ゲルとなる。従来の方法によれば、冷却凍結し、真空乾燥することなく、単に加熱脱水するため、ケイ酸ゲルが致しく収縮して細孔径が小寸法となるが、本発明による方法によれば、冷却凍結し、その後真空乾燥するので、収縮によるヒビ割れも生ぜず、かつ細孔径ももとのまま大寸法のものが得られる。

このように真空乾燥させた多孔質ゲルをハロゲン系脱水剤の存在下に加熱し、透明ガラス化する。このハロゲン系脱水剤は多孔質ゲルないし石英ガラス中に存在する OH 基を除去するためのものであり、たとえば  $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{S}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CCl}_3\text{H}$  などを用いることができる。

次に本発明による石英ガラスの製造方法の実施例を説明する。

#### 実施例

第 1 図は本発明による石英ガラスの製造方法を工程順に説明するための概略図であり、1 は加水

-4-

弁 4 a、4 b を開、4 c を閉とし、真空ポンプ 5 を作動させ、冷却、乾燥用容器 3 の内部を減圧し約 2 時間ケイ酸ゲル 2 を真空乾燥させた。

この操作によりケイ酸ゲル 2 はもとの形状を保持したまま多孔質ゲル 2' へと変化した。凍結しているためヒビ割れも見られなかった。電子顕微鏡観察によれば多孔質ゲル 2' の細孔径は 500 Å 程度と従来法の場合に比べて 1 桁程度大きかった。これは従来法では、ゲルを凍結させることなく、単に加熱して乾燥脱水するので、ゲルが致しく収縮してしまい細孔径が小さくなってしまうからである。

つぎに、この多孔質ゲル 2' を電気炉 6 の内部に移し、ハロゲン系脱水剤  $\text{SOCl}_2$  の入っている脱水剤液溜め 7 に  $\text{O}_2$  ガスを 2 l/分の割合で送り込んで発生させた  $\text{SOCl}_2$  蒸気を、 $\text{He}$  ガス 10 l/分とともに送り込みつつ、電気炉 6 温度を 200℃/時の速度で、1200℃まで昇温し透明ガラス化した。得られた透明石英ガラスの大きさは 5 cm $\phi$  × 5.5 cm 程度であつた。また透明ガラス化に際し、

-6-

細孔径が大きいので余剰水分の離脱や、 $\text{SiO}_2$  ガスの脱水作用が円滑に進むので石英ガラス中の残留OH基濃度を赤外分光光度計による $2.73\ \mu\text{m}$ での吸収強度測定より求めたところ、 $0.1\ \text{ppm}$ 程度と減少であつた。

以上説明したように、本発明によれば、ゲル法による石英ガラスの製造に際し、凍結乾燥法を適用することにより、細孔径の大きなゲルの作製を容易にし、ゲルのヒビ割れを避け、その後のハロゲン系脱水剤を含む雰囲気下での脱水処理および透明ガラス化を容易にし、大規模の無水石英ガラスの製造が可能となる。このため、特に高品質な石英ガラスが要求される光通信ファイバ製造の分野に応用すれば、効果が極めて大である。

#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明による石英ガラスの製造方法の各工程を説明するための概略図であり、図中、第1(a)図はゲル育成工程、第1(b)図は凍結乾燥工程、第1(c)図は透明ガラス化工程を示す。

- 1 … 加水分解用容器
- 2 … ケイ酸ゲル
- 2' … 多孔質ゲル
- 3 … 冷却、乾燥用容器
- 4a, 4b, 4c … 弁
- 5 … 真空ポンプ
- 6 … 電気炉
- 7 … 脱水剤液溜め

出願人 代理人 雨 宮 正 幸

第1図

